

ОБОБЩЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ ДИВАКАНСИИ ПРИ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ПЕРЕСТРОЙКЕ В КРЕМНИИ

А.П. Долголенко

Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки, 47, Киев, Украина, odolgolenko@kinr.kiev.ua

Математически описана температурная зависимость концентрации носителей в кремнии, связанная с перезарядкой дважды отрицательной и положительно заряженной дивакансии в процессе ее конфигурационной перестройки из одной конфигурации с большей дисторсии в меньшую дисторсию и обратно. Доказано, что экспериментальное наблюдение обобщенных уровней $E_c - 0.23$ эВ, $E_c - 0.11$ эВ и $E_v + 0.283$ эВ дивакансии (V_2) возможно только в процессе ее конфигурационной перестройки. Показано, что концентрация экспериментально наблюдаемых обобщенных уровней дивакансии определяется не только видом ядерного излучения, но и зависит от введения точечных дефектов межузельного типа. Определена концентрация и зарядовое состояние обобщенных уровней дивакансии.

Введение

Дивакансия является одним из основных дефектов, созданных облучением ядерными частицами, благодаря своим фундаментальным характеристикам [1] наиболее интенсивно изучалась в кремнии как экспериментально, так и теоретически. Дивакансии V_2^+ и V_2^- были определены их EPR спектрами (Si G6 и Si G7), а положение в запрещенной зоне кремния V_2^{2-} было постулировано. Georg Watkins подводя итоги 40-летнему развитию радиационной физики указал положение трёх: $E_c - 0.23$ (V_2^{2-}), $E_c - 0.42$ (V_2^{1-}) и $E_v + 0.21$ (V_2^+) уровней дивакансии в Si. Ненарушенная конфигурация V_2 имеет D_{3d} точечно-групповую симметрию с высокой симметричной осью вдоль четырех эквивалентных $\langle 111 \rangle$ направлений, которая при низких температурах (≤ 20 K) релаксирует в C_{2h} симметрию. Переключение связи между тремя идентичными Jahn-Teller (JT) дисторсиями, имеющими энергетический барьер между любыми из двух конфигураций, около 0,06 эВ [1]. В работе [2] определено, что при повышенных температурах для V_2^+ при 110 K и для V_2^- при 70 K скорость электронных переключений между членами триплетных эквивалентных JT направлений дисторсии такая высокая, что дисторсия каждой конфигурации является динамично "усредненной", а эффективная симметрия увеличивается до D_{3d} . Обосновав теоретически авторы [3] высказали принципиальную возможность иметь оба V_2^{2-} (D_{3d}) и V_2^{2-} (C_{2h}) дефектные состояния в n - Si, облученного энергетическими частицами. При этом фонона - ассистированные переходы имеют место между этими двумя состояниями и наблюдались экспериментально в p-Si [4]. Причем V_2^{2-} (C_{2h}) состояние, вероятно, будет более низким по энергии, чем V_2^{2-} (D_{3d}) состояние. Наблюдалось отклонение от 1:1 отношения концентраций между V_2^{2-} и V_2^{2-} , которое наблюдалось при γ - облучении [5], а в случае облучения ионами различной массы [6] уровень $E_c - 0.23$ (V_2^{2-}) даже исчезал.

Метод молекулярных орбиталей подтвердил результаты метода функционала плотности и представление о двухъямном потенциале дивакансии в нейтральном и заряженном состоянии в кремнии. Разность энергий между абсолютным и метастабильным минимумами адиабатической энергии нейтральной дивакансии была определена значением 0,07 эВ [7]. Это позволило в работе [8] обосновать энергетические уровни дива-

кансии во второй конфигурации с меньшей Jahn-Teller дисторсией.

Цель работы - описать температурную зависимость концентрации носителей, связанную с перезарядкой дважды отрицательной и положительно заряженной дивакансии в процессе конфигурационного перехода из одной конфигурации в другую и наоборот, и определить концентрацию и заряд обобщенных электронных уровней дивакансии в кремнии.

Обсуждение модельных расчетов

Рассмотрим полупроводник p-Si, легированный атомами бора с некомпенсированной концентрацией N_a , в области температур от комнатной до температуры жидкого азота. Пусть имеются дивакансии в двух конфигурациях донорного типа с концентрацией $N_d < N_a$. И p-Si будем считать невырожденным ($N_a < 10^{14}$ см⁻³). Тогда при повышении температуры образца p-Si от 77 K будем иметь некоторую концентрацию дырок в валентной зоне за счет теплового возбуждения дырок с уровня E_d в проводящей матрице $p_1(T)$. Из решения квадратичного уравнения, которое вытекает из условия электронейтральности, получим температурную зависимость концентрации дырок в образце [9]:

$$p_1(T, E_d) = \frac{1}{2} (N_a - N_d - p_{11}(E_d)) \left(\sqrt{1 + \frac{4N_a p_{11}(E_d)}{(N_a - N_d - p_{11}(E_d))^2}} + 1 \right)$$

$$p_{11}(E_d) = g N_v(T) \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (1)$$

где $g = 2$ - фактор вырождения донорного уровня в p-Si; N_d - концентрация донорных дефектов; $p_{11}(E_d)$ - концентрация дырок в валентной зоне образца p-Si, когда уровень Ферми совпадает с уровнем E_d в проводящей матрице.

Предполагалось, что в случае отсутствия статистического взаимодействия между уровнями радиационных дефектов, концентрацию носителей в проводящей матрице p-Si можно определить, если вычислить суммарную концентрацию дырок $\Sigma p_i(T, E_i)$, которые будут поставляться в валентную зону при ионизации донорных уровней дивакансии:

$$p(T) = \sum_i p_i(T, E_i) - p_{00} + N_D, \quad (2)$$

где $i = 2$ - присутствуют в проводящей матрице два донорных уровня дефектов; p_{00} - начальная концентрация дырок в p-Si; N_D - концентрация самого глубокого донорного уровня.

В случае n-Si, если заменить доноры на акцепторы, а акцепторы на доноры, аналогично уравнению (1) и (2) получим концентрацию электронов в зоне проводимости n-Si при повышении температуры образца от 77 К.

В p-Si экспериментально наблюдался конфигурационный переход (V_2^+) из большей дисторсии в меньшую дисторсию при равенстве концентрации уровней дивакансии $E_v+0.365$ и $E_v+0.20$ эВ, но и появление между ними уровня $E_v+0.283$ эВ в отсутствии равенства [4]. Но, как можно показать на основе уравнений (1) и (2), эти уровни далеко

разнесены в запрещенной зоне кремния, и появление этого уровня не возможно.

Но дивакансии могут переходить из одной конфигурации в другую. В процессе понижения температуры p-Si и перезарядки $E_v+0.365$ эВ уровня дивакансии изменяют свою конфигурацию при захвате дырки и увеличивают концентрацию дивакансий с уровнем $E_v+0.20$ эВ. Математически это можно описать как уменьшение концентрации доноров в первой конфигурации дивакансии и их добавление к концентрации доноров во второй конфигурации дивакансии с соответствующей каждой конфигурации энергии активации. Действительно, тогда появляется обобщенный уровень $E_v+0.283$ эВ дивакансии как совместная перезарядка этих уровней с различной дисторсией (см. рис. 1а, б). Кроме того при этом наблюдаются и донорные уровни $E_v+0.365$ эВ и $E_v+0.20$ эВ дивакансии, которые уже изменили свое зарядовое состояние.

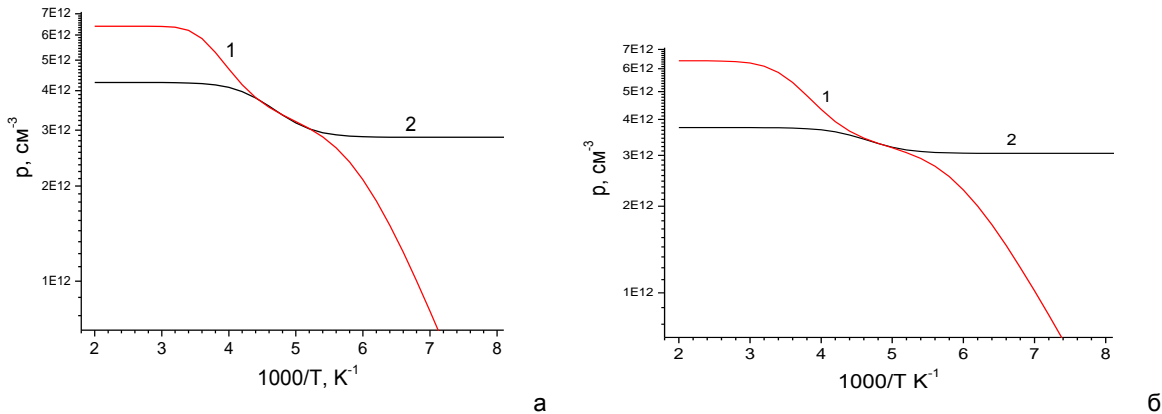


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации дырок в p-Si ($p_0 = 6.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) при наличии донорных уровней: 1 - $E_v+0.365$ эВ и $E_v+0.20$ эВ дивакансии в первой и второй конфигурации; 2 - $E_v+0.283$ эВ обобщенного уровня дивакансии. Вероятность конфигурационного перехода ($\Delta p_d/N_d$) дивакансии из первой конфигурации во вторую: а - 1; б - 0.5.

Таблица 1. Параметры расчета концентрации дырок в p-Si ($p_0=6.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) при наличии донорных уровней дивакансии в первой и второй конфигурации в отношении 0.5 и 1.0 и обобщенного уровня дивакансии

N_{d1} см^{-3}	N_{d2} см^{-3}	Δp_{d1} см^{-3}	E_v+E_d , эВ	Отношение концентраций
$6.4 \cdot 10^{12}$	$3.2 \cdot 10^{12}$	$-3.2 \cdot 10^{12}$	0.365	$N_d(0.365)/N_d(0.2)$
$3.2 \cdot 10^{12}$	$3.2 \cdot 10^{12}$	$+3.2 \cdot 10^{12}$	0.20	=0.5
$4.25 \cdot 10^{12}$	$1.4 \cdot 10^{12}$		0.283	$\Delta p_d/N_d=1.0$
$6.4 \cdot 10^{12}$	$3.2 \cdot 10^{12}$	-1.610^{12}	0.365	$N_d(0.365)/N_d(0.2)$
$3.2 \cdot 10^{12}$	$1.6 \cdot 10^{12}$	$+1.610^{12}$	0.20	=1,0
$3.75 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{11}$		0.283	$\Delta p_d/N_d=0.5$

При температурах, при которых обычно проводятся измерения в n-Si время переориентации дивакансии [1] значительно меньше времени перезарядки дефекта. Поэтому при понижении температуры V_2^{2-} в первой конфигурации еще не захватив электрон на уровень $E_c-0.261$ эВ, уже конвертировалась во вторую конфигурацию, увеличив концентрацию дивакансий с уровнем $E_c-0.17$ эВ. Поэтому в n-Si экспериментально $E_c-0.261$ эВ уровень не наблюдается. Мы можем математически это учесть путем уменьшения концентрации доноров (рис. 2 а, б). При γ -облучении наряду с обобщенным $E_c-0.23$ эВ уровнем $V_2^{2-/-}$ создается

обобщенный уровень $E_c-0.11$ эВ ($V_2^{3-/2-}$) как результат равновероятного виртуального захвата электрона на уровни $E_c-0.09$ эВ и $E_c-0.17$ эВ V_2 с большей и меньшей дисторсией.

Экспериментально наблюдалось, что в случае облучения кремния ионами с различными массами уменьшается концентрация дефектов с уровнем $E_c-0.23$ эВ [6]. Можно предположить, что введение большей концентрации дефектов межузельного типа создает дополнительную деформацию решетки кремния и таким образом уменьшается концентрация дивакансий, которые могут конвертировать из первой конфигурации (C_{2h}) во

вторую (D_{3d}). Математически это достигается уменьшением концентрации дивакансий, пере-

шедших во вторую конфигурацию с меньшей дисторсией Яна-Теллера (см. рис. 16 и 26).

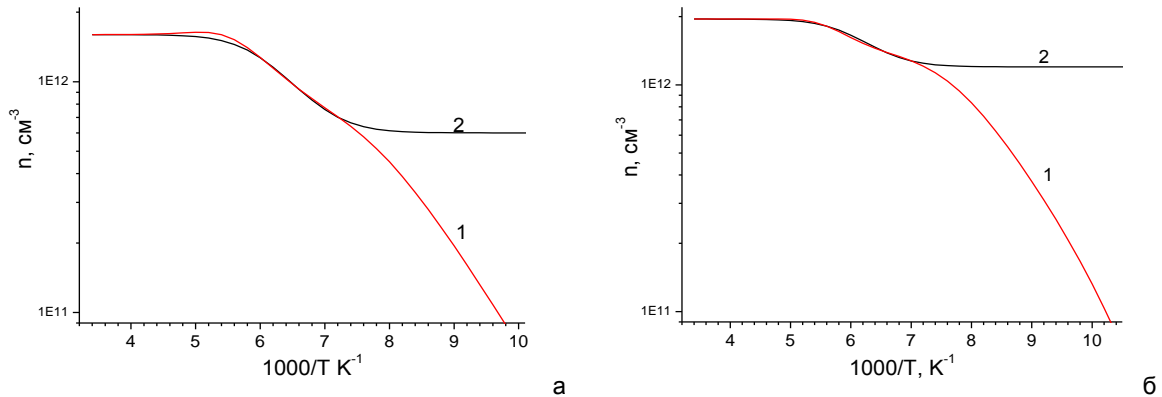


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации электронов в n-Si ($n_0 = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) при наличии акцепторных уровней: 1 - $E_c - 0.26 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.17 \text{ эВ}$ дивакансии в первой и во второй конфигурации; 2 - $E_c - 0.23 \text{ эВ}$ обобщенного уровня дивакансии. Вероятность конфигурационного перехода ($\Delta n_a / N_a$) дивакансии из первой конфигурации во вторую: а – 1; б – 0.5.

Таблица 2. Параметры расчета концентрации электронов в зоне проводимости в n-Si ($n_0 = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) при наличии акцепторных уровней дивакансии в первой и во второй конфигурации в отношении 2.0 и обобщенного уровня дивакансии.

N_{d_i} cm^{-3}	N_{a_i} cm^{-3}	Δn_{a_i} cm^{-3}	Δn_{d_i} cm^{-3}	$E_c - E_a$, эВ	Отношение концентраций
$2.1 \cdot 10^{12}$	$1.4 \cdot 10^{12}$	$-1.4 \cdot 10^{12}$	$-5 \cdot 10^{11}$	0.26	$N_a(0.26)/N_a(0.17)$
$7 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^{11}$	$+1.4 \cdot 10^{12}$		0.17	$=2$
$1.6 \cdot 10^{12}$	$1.0 \cdot 10^{12}$			0.23	$\Delta n_a / N_a = 1.0$
$2.1 \cdot 10^{12}$	$1.4 \cdot 10^{12}$	$-7 \cdot 10^{11}$	$-1.5 \cdot 10^{11}$	0.26	$N_a(0.26)/N_a(0.17)$
$1.5 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{11}$	$+7 \cdot 10^{11}$		0.17	$=2$
$1.95 \cdot 10^{12}$	$7.5 \cdot 10^{11}$			0.23	$\Delta n_a / N_a = 0.5$

Список литературы

1. Watkins G.D., Corbett J.W. // Phys. Rev. 1965. V. 138. № 2A. P. 543-555.
2. Sieverts E.G., Muller S.H. and Ammerlaan C.A J. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. № 12. P. 6834.
3. Lindefelt U., Yong-Liang Wang. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 6. P. 4107-4112.
4. Долголенко А.П. // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2012. Т. 5(81). С. 13-20.
5. Moll M., Feick H., Fretwurst E., Lindstrom G., Schutze C. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 1997. V. 388. № 3. P. 335 - 339.
6. Svensson B.G. and Mohadjeri B., Hallen A., Svensson J.H., Corbett J.W. // Phys. Rev. B. 1991. V.43. № 3. P. 2292 - 2298.
7. Молывер С.С. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 3. С. 404-410.
8. Долголенко А.П. // Ядерна Фізика та енергетика. 2013. Т. 14. № 2. С. 163-171.
9. Dolgolenko A.P., Fishchuk. I.I. // Phys. Stat. Sol. (A). 1981. V. 67. P. 407-411.

GENERALIZED ELECTRONIC LEVELS OF DIVACANCY WHEN THE CONFIGURATION CONVERSION IN SILICON

A.P. Dolgolenko

Institute for nuclear research of NAS of Ukraine,
Prospect Nauky, 47, Kiev, Ukraine, odolgolenko@kinr.kiev.ua

Mathematically describes the temperature dependence of the carrier concentration in silicon associated with recharging of double-negative and positively charged divacancy in the process of its configuration adjustment from one configuration with more distortion at lower distortion and back. It is proved that the experimental observation of the generalized levels $E_c - 0.23 \text{ eV}$, $E_c - 0.11 \text{ eV}$ and $E_v + 0.283 \text{ eV}$ of divacancy (V_2) is possible only in the process of its configuration adjustment. It is shown that the concentration of experimentally observable generalized levels of divacancy is determined not only by nuclear radiation, but also depends on the introduction of point defects interstitial type. The concentration and charge state of generalized levels of divacancy was defined.